PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

07-082379

(43) Date of publication of application: 28.03.1995

(51)Int.CI.

CO8G 77/50 CO8G 81/00

(21)Application number: 05-302351

(71)Applicant: TORAY DOW CORNING SILICONE

CO LTD

(22)Date of filing:

08.11.1993

(72)Inventor: KOBAYASHI HIDEKI

(30)Priority

Priority number: 05201149

Priority date: 21.07.1993

Priority country: JP

(54) PRODUCTION OF ORGANOSILICON POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an organosilicon polymer in a high yield without being accompanied by depolymn, by subjecting two specific diorganosiloxanes to addition polymn. in the presence of a hydrosilylation catalyst. CONSTITUTION: Two diorganosiloxanes of formulas I and II and if necessary a silane or siloxane of formula II are subjected to addition polymn. in the presence of a hydrosilylation catalyst to give an organosilicon polymer of formula IV. In those formulas, R1 is a 1-10C monovalent hydrocarbon group contg. no aliph. unsatd. bond; m≥0; R2 is 2-10C alkenyl; n≥0; R3 is H or 2-10C alkenyl; p≥0; R4 is H, a 1-10C monovalent hydrocarbon group contg. no aliph. unsatd. bond, or 2-10C alkenyl; q≥ 0; r≥0; and s≥1.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision

BEST AVAILABLE COPY

of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

庁内整理番号

(11)特許出願公開番号

特開平7-82379

(43)公開日 平成7年(1995)3月28日

(51) Int.Cl.6

識別記号

FΙ

技術表示箇所

C08G 77/50 81/00 NUM

NUU

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全 9 頁)

(21)出願番号

特膜平5-302351

(22)出顧日

平成5年(1993)11月8日

(31) 優先権主張番号 特願平5-201149

(32) 任先日

平5 (1993) 7 月21日

(33)優先権主張国

日本(JP)

(71)出蹟人 000110077

東京都中央区日本橋室町2丁目3番16号

(72)発明者 小林 秀樹

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ

コーニング・シリコーン株式会社研究開発

本部内

(54) 【発明の名称】 有機ケイ素重合体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 解重合を伴わないで、収率よく、シルアルキ レンシロキサン単位を有する有機ケイ素重合体を製造す る方法を提供する。

【構成】 一般式(A)で表されるジオルガノシロキサ ン、一般式(B)で表されるジオルガノシロキサンおよび 必要に応じて一般式(C)で表されるシランもしくはシロ キサンを、(D) ヒドロシリル化反応用触媒の存在下で付 加重合することを特徴とする、一般式(E)で表される有 機ケイ素重合体の製造方法(式中、R¹は脂肪族不飽和 結合を有しない炭素数1~10の一価炭化水素基、R² は炭素数2~10のアルケニル基、R³は水素原子また は炭素数2~10のアルケニル基、R⁴は水素原子、脂 肪族不飽和結合を有しない炭素数1~10の一価炭化水 素基または炭素数 2 ~ 1 0 のアルケニル基、R⁵は炭素 数2~10のアルキレン基、mは0以上の数、nは0以上 の数、pは0以上の数、qは0以上の数、rは0以上の 数、sは1以上の数である。)。

【化1】

10

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 一般式:

(化1)

(式中、R¹は脂肪族不飽和結合を有しない炭素数1~ 10の一価炭化水素基であり、mは0以上の数であ る。) で表されるジオルガノシロキサン、(B)一般式: 【化2】

$$R^{2}-S_{i}^{1}O(S_{i}^{1}O)_{n}S_{i}^{1}-R^{2}$$

(式中、R¹は脂肪族不飽和結合を有しない炭素数1~

(式中、R¹は脂肪族不飽和結合を有しない炭素数1~ 10の一価炭化水素基であり、R⁴は水素原子、脂肪族 不飽和結合を有しない炭素数1~10の一価炭化水素基 または炭素数 $2 \sim 10$ のアルケニル基であり、 R^5 は炭 素数2~10のアルキレン基であり、qは0以上の数で あり、rはO以上の数であり、sは1以上の数である。) で表される有機ケイ素重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は有機ケイ素重合体の製造 方法に関し、詳しくは、解重合を伴わないで、収率よ く、シルアルキレンシロキサン単位を有する有機ケイ案 重合体を製造する方法に関する。

[0002]

【従来の技術】一般式:

【化5】

(式中、Rは一価炭化水素基であり、aは正の整数であ る。)で表されるシルアルキレンシロキサン単位を有す る有機ケイ素重合体は、一般のジオルガノポリシロキサ ンに比べて、酸、アルカリ等のイオン性物質による分子 鎖の切断が生じにくいため、特殊な分野での利用が検討 されている。このような有機ケイ素重合体を製造する方 法としては、例えば、環状シルアルキレンシロキサンを 50 2

10の一価炭化水素基であり、R²は炭素数2~10の アルケニル基であり、nはO以上の数である。)で表さ れるジオルガノシロキサンおよび必要に応じて(C)一般 式:

【化3】

(式中、R¹は脂肪族不飽和結合を有しない炭素数1~ 10の一価炭化水素基であり、R³は水素原子または炭 素数2~10のアルケニル基であり、pは0以上の数で ある。) で表されるシランもしくはシロキサンを、(D) ヒドロシリル化反応用触媒の存在下で付加重合すること を特徴とする、一般式:

【化4】

開環重合する方法が挙げられる (Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya, No. 4, 739-74 4. April、1971、特開平4-65428号公報および特 開平4-65429号公報参照)。

【0003】しかし、Izvestiya Akademii Nauk SSS R、特開平4-65428号および特開平4-6542 9号に提案された有機ケイ素重合体の製造方法では、予 30 め2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-オキサ-2, 6 ジシラシクロヘキサン等の環状シルアルキレンシロキ サンを調製することが必要であり、この環状シルアルキ レンシロキサンを調製することが困難であるという問題 があった。また、Izvestiya Akademii Nauk SSSRで 報告されているように、この開環重合において、得られ た有機ケイ素重合体の一部が解重合して、有機ケイ素重 合体の収率が低下するという問題があった。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】本発明者は上記課題を 40 解決するため鋭意検討した結果、本発明に到達した。

【0005】すなわち、本発明の目的は、解重合を伴わ ないで、収率よく、シルアルキレンシロキサン単位を有 する有機ケイ素重合体を製造する方法を提供することに ある。

【課題を解決するための手段およびその作用】本発明 は、(A) 一般式:

【化6】

(式中、R¹は脂肪族不飽和結合を有しない炭素数1~10の一価炭化水素基であり、mは0以上の数である。)で表されるジオルガノシロキサン、(B)一般式: 【化7】

$$R^{1}$$
 R^{1} R^{1} R^{1} R^{1} R^{2} R^{2} R^{2} R^{1} R^{1} R^{2} R^{1} R^{2}

(式中、 R^1 は脂肪族不飽和結合を有しない炭素数 $1\sim 10$ の一価炭化水素基であり、 R^2 は炭素数 $2\sim 10$ の

(式中、 R^1 は脂肪族不飽和結合を有しない炭素数 $1\sim 10$ の一価炭化水素基であり、 R^4 は水素原子、脂肪族不飽和結合を有しない炭素数 $1\sim 10$ の一価炭化水素基または炭素数 $2\sim 10$ のアルケニル基であり、 R^5 は炭素数 $2\sim 10$ のアルキレン基であり、 R^5 は炭素数 $1\sim 10$ 0以上の数であり、 $1\sim 10$ 0以上の数であり上の数であり、 $1\sim 10$ 0以上の数であり、 $1\sim 10$ 0以上の数であり

【0007】本発明の製造方法について詳細に説明する。

【0008】(A)成分のジオルガノシロキサンは、一般式:

【化10】

で表される。上式中、R¹は脂肪族不飽和結合を有しない炭素数1~10の一価炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペン 40 チル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基;フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基;ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基が例示され、好ましくはメチル基、フェニル基である。また、上式中、mは0以上の数である。

【0009】このような(A)成分として具体的には、次のようなジオルガノシロキサンが例示される。

[0010]

【化11】

アルケニル基であり、nは O 以上の数である。) で表されるジオルガノシロキサンおよび必要に応じて(C) 一般式:

【化8】

$$R^{3}-S_{i}^{1}$$
 $(OS_{i}^{1})_{P}-R^{1}$

の (式中、R¹は脂肪族不飽和結合を有しない炭素数1~10の一価炭化水素基であり、R³は水素原子または炭素数2~10のアルキレン基であり、pは0以上の数である。)で表されるシランもしくはシロキサンを、(D) ヒドロシリル化反応用触媒の存在下で付加重合することを特徴とする、一般式:

 $\begin{array}{ccc}
C_2H_5 & C_2H_5 \\
H - S_1i - O - S_1i - H_5
\end{array}$

【化15】

30

$$\begin{array}{cccc} CH_3 & CH_3 & CH_3 \\ H-Si0 & (Si0) & Si-H \\ CH_3 & CH_3 & CH_3 \end{array}$$

【化16】

$$\begin{array}{cccc} CH_3 & CH_3 & CH_3 \\ H-S_i & O & (S_i & O) \\ CH_3 & \bigcirc & CH_3 \end{array}$$

【化17】

(式中、xは1以上の数であり、yは1以上の数であ

【0011】(B)成分のジオルガノシロキサンは、一般 式:

【化18】

$$R^{1}$$
 R^{1} R^{1} R^{1} R^{1} R^{2} R^{2} R^{1} R^{2} R^{1} R^{2}

で表される。上式中、R¹は脂肪族不飽和結合を有しな い炭素数1~10の一価炭化水素基であり、具体的に は、メチル基、エチル基、プロピル基、プチル基、ペン チル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル 基, デシル基等のアルキル基; フェニル基, トリル基, キシリル基等のアリール基;ベンジル基,フェネチル基 等のアラルキル基が例示され、好ましくはメチル基,フ ェニル基である。また、 R^2 は炭素数 $2 \sim 10$ のアルケ ニル基であり、具体的には、ビニル基,アリル基,ブテ 10 ニル基, ペンテニル基, ヘキセニル基, ヘプテニル基, オクテニル基,ノネニル基,デセニル基が例示され、好 ましくはビニル基、アリル基である。また、上式中、n は0以上の数である。

【0:012】このような(B)成分として具体的には、次 のようなジオルガノシロキサンが例示される。

[0013]

【化19】。

$$C H_3 C H_3$$
 $C H_2 = C H - S_i - O - S_i - C H = C H_2$
 $C H_3 C H_3$

$$C H_2 = C H C H_2 - S_i i - O - S_i i - C H_2 C H = C H_2$$
 $C H_3 C H_3$

【化21】

$$C H_2 = C H (C H_2)_4 - S_i^i - O - S_i^i - (C H_2)_4 C H = C H_2$$
 $C H_3 C H_3$

【化22】

【化23]

$$C H_2 = C H - S_1^{C_2}H_5$$
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5

$$C H2 = C H - S i - O - S i - C H = C H2$$

【化25】

$$C H_2 = C H - S_i i - O - S_i i - C H = C H_2$$

$$C H_3 = C H - S_i i - C H = C H_2$$

【化26】

【化27】 СН₃ СН₃ СН₃ $CH_2=CHCH_2-S_i'iO(S_i'iO)_*S_i'i-CH_2CH=CH_2$

 $CH_2 = CHCH_2 - S_1^I i O (S_1^I i O) * S_1^I i - CH_2CH = CH_2$

8

$$CH_3$$
 CH_3 CH_3 CH_3 CH_2 = CH (CH_2) $_4$ - S $_1$ $_2$ CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3

【化29】

$$\begin{array}{cccc} CH_3 & CH_3 & CH_3 \\ CH_2 = CH - S_i & O & (S_i & O) \\ CH_3 & \bigcirc & CH_3 \end{array}$$

【化30】

$$CH_{2}=CH (CH_{2})_{4}-S_{i}^{i}O (S_{i}^{i}O)_{*}S_{i}^{i}-(CH_{2})_{4}CH=CH_{2}$$

$$CH_{3} \bigcirc CH_{3}$$

(式中、xは1以上の数であり、yは1以上の数であ る。)

【0014】本発明の製造方法において、(B)成分の添 加量は特に限定されず、例えば、(A)成分のモル数と(B) 成分のモル数の比が 0.5:1.0~1.5:1.0の 範囲であることが好ましく、また比較的高分子量の有機 ケイ素重合体を調製するためには、(A)成分と(B)成分が 等モルであることが好ましい。

【0015】また、本発明の製造方法では、必要に応じ て、一般式:

【化32】

$$R^{3}-S_{i}^{1} (OS_{i}^{1})_{p}-R^{1}$$

$$R^{1} R^{1}$$

で表されるシランもしくはシロキサンを配合することが できる。本発明の製造方法において、(C)成分のシラン もしくはシロキサンは、得られる有機ケイ寮重合体の末 端封止剤として作用し、得られる有機ケイ素重合体の重 合度を調節することができる。上式中、R¹は脂肪族不

30 飽和結合を有しない炭素数1~10の一価炭化水素基で あり、具体的には、メチル基, エチル基, プロビル基, ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オク チル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基;フェニル 基,トリル基,キシリル基等のアリール基;ベンジル 基,フェネチル基等のアラルキル基が例示され、好まし くはメチル基,フェニル基である。また、R³は水案原 子または炭素数 2 ~ 1 0 のアルケニル基であり、R³の アルケニル基として具体的には、ビニル基、アリル基、 プテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル 40 基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基が例示さ れ、好ましくはビニル基、アリル基である。また、上式 中、pはO以上の数であり、pがOの場合には、(C)成分 はシランであり、また、pが1以上の数である場合に は、(C)成分はシロキサンである。

【0016】このような(C)成分のシランもしくはシロ キサンとしては、トリメチルビニルシラン、トリエチル ピニルシラン, トリメチルアリルシラン, トリエチルア リルシラン, トリフェニルビニルシラン等のシラン;ビ ニルペンタメチルジシロキサン、アリルペンタメチルジ シロキサン、一方の分子鎖末端がトリメチルシロキシ基 で封鎖され、もう一方の分子鎖末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖されたたジメチルポリシロキサン,一方の分子鎖末端がトリメチルシロキシ基で封鎖され、もう一方の分子鎖末端がトリメチルシロキシ基封鎖され、もう一方の分子鎖末端がトリメチルシロキシ基可鎖され、もう一方の分子鎖末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖されたジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体等のシロキサンがが例示される。

【0017】本発明の製造方法において、(C)成分の添加量は特に限定されず、比較的高分子量の有機ケイ素重合体を調節するためには、(A)成分または(B)成分に対して極少量使用することが好ましい。

【0018】(D)ヒドロシリル化反応用触媒は、(A)成分 中のケイ素原子結合水素原子と(B)成分中のアルケニル 基との付加反応を促進し、シルアルキレンシロキサン単 位を有する有機ケイ素重合体への付加重合を促進するた めの触媒である。このような(D)成分としては特に限定 されず、例えば、白金系触媒、ロジウム系触媒、パラジ ウム系触媒、有機過酸化物が挙げられ、付加重合を著し く促進することから白金系触媒であることが好ましい。 白金系触媒として具体的には、白金黒、白金担持シリ カ,白金担持活性炭,塩化白金酸,塩化白金酸のアルコ ール溶液,白金とビニルシロキサンとの錯体,白金とオ レフィンとの錯体が例示される。また、本発明の製造方 法において、(D)成分の添加量は触媒量であり、特に限 定されないが、好ましくは(A)成分と(B)成分の合計量1 00万重量部に対して0.1~500重量部の範囲であ る。

【0019】本発明の製造方法では、(A)成分、(B)成分

で表される。上式中、R¹は脂肪族不飽和結合を有しな い炭素数1~10の一価炭化水素基であり、具体的に は、メチル基,エチル基,プロピル基,プチル基,ペン チル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル 基、デシル基等のアルキル基;フェニル基、トリル基、 キシリル基等のアリール基;ベンジル基,フェネチル基 等のアラルキル基が例示され、好ましくはメチル基、フ ェニル基である。また、上式中、R⁴は水素原子、脂肪 族不飽和結合を有しない炭素数1~10の一価炭化水素 基または炭素数2~10のアルケニル基である。 R⁴の 脂肪族不飽和結合を有しない炭素数1~10の一価炭化 水素基として具体的には、前記R¹と同様の基が例示さ れる。また、R⁴のアルケニル基として具体的には、ビ ニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセ ニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デ セニル基が例示され、好ましくはピニル基,アリル基で ある。また、上式中、 R^5 は炭素数 $2 \sim 10$ のアルキレ

および必要に応じて(C)成分を(D)成分の存在下で付加重合することを特徴とする。本発明の製造方法において、(A)~(D)成分を添加する順序は任意であり、例えば、(B)成分と(C)成分の系に、この系を室温から加熱条件下で攪拌しながら、(A)成分を添加する方法、(A)成分と(B)成分の系に、この系を室温から加熱条件下で攪拌しながら、(C)成分を添加する方法が挙げられる。

10

【0020】また、本発明の製造方法において、本発明の目的を損なわない限り、有機溶媒を使用することができる。本発明の製造方法においては、有機溶媒を使用することにより、高分子量の有機ケイ素重合体を得ることができる。このような有機溶媒として具体的には、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒;ヘキサン、カクタン等の脂肪族炭化水素系溶媒;ヘキサン、シクロヘプタン等の脂環式炭化水素系溶媒;トリフルオロメチルベンゼン、1、3ービス(トリフルオロメチル)ベンゼン、メチルペンタフルオロベンゼン等の含フッ素原子芳香族炭化水素系溶媒が例示される。【0021】また、本発明の製造条件は特に限定され

0 ず、常圧で付加重合を行う場合、その反応温度は室温から(A)成分もしくは(B)成分の沸点もしくは使用する有機溶媒の沸点までであり、また、(A)成分、(B)成分、(C)成分および使用する有機溶媒の沸点以上で反応を行う場合には、加圧下で付加重合を行う必要がある。また、反応時間は特に限定されず、反応温度により変化する。

【0022】このようにして得られた有機ケイ素重合体は、一般式:

【化33】

ン基であり、具体的には、エチレン基、プロピレン基、メチルエチレン基、ペンチレン基、ヘキセニレン基、ヘプテニレン基、オクテニレン基、ノネニレン基、デセニレン基が例示され、好ましくはエチレン基、プロピレン基である。また、上式中、qは0以上の数であり、rは0以上の数であり、sは1以上の数である。本発明の製造方法において、(A)成分を(B)成分に対して過剰に添加した場合には、得られた有機ケイ素重合体の分子鎖末端はケイ素原子となり、また(B)成分を(A)成分に対して過剰に添加した場合には、得られた有機ケイ素重合体の分子鎖末端は炭素数2~10のアルケニル基となる。さらに、本発明の製造方法において、(C)成分を添加した場合には、得られる有機ケイ素重合体の分子鎖末端は脂肪族不飽和結合を有しない炭素数1~10の一個炭化水素基となる。

【0023】このような有機ケイ素重合体は、室温で粘 50 性のある液体であり、また表面張力が低く、また酸、ア

ルカリ等のイオン性物質による分子鎖の切断が生じにく いので、オイルとしての用途の他、有機過酸化物硬化型 シリコーンゴム組成物や付加反応硬化型シリコーンゴム 組成物や縮合反応硬化型シリコーンゴム組成物の主材と して利用することができる。また、分子鎖末端がケイ寮 原子結合水素原子である有機ケイ素重合体は、有機官能 性基を有するアルケンと付加反応させることにより、分 子鎖末端に有機官能性基を有する有機ケイ素重合体を調 製するための原料として使用でき、また分子鎖末端にア ルケニル基を有する有機ケイ素重合体は、有機官能性基 を有するハイドロゲンシランと付加反応させることによ り、分子鎖末端に有機官能性基を有する有機ケイ素重合 体を調製するための原料として使用できる。

[0024]

【実施例】本発明の有機ケイ素重合体の製造方法を実施 例により詳細に説明する。なお、実施例中、粘度の値は 25℃において測定した値である。

【0025】 [実施例1] 反応容器に、13.0g (0.097モル) の1, 1, 3, 3ーテトラメチルジ シロキサン、18.0g(0.097モル)の1,3-ジビニルー1, 1, 3, 3ーテトラメチルジシロキサン および50gの1、3-ビス(トリフルオロメチル)べ ンゼンを投入し、これを均一に攪拌しながら、40℃に 加熱した。次いで、攪拌下、この系に10%-塩化白金 酸のイソプロパノール溶液を系中の白金金属自体の含有 量が40ppmとなるように滴下した。塩化白金酸の滴下 と共に、この系が100℃まで発熱し、この系が増粘し ていることが観察された。その後、1,3-ビス(トリ フルオロメチル) ベンゼンを留去して、2,800セン チポイズの粘稠液体を得た。この粘稠液体を¹H-核磁 気共鳴スペクトル分析(以下、NMR) および赤外線分 光分析(以下、IR)により分析したところ、次の平均 式で表されるポリシルエチレンシロキサンであることが 確認された。また、このポリシルエチレンシロキサンを ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下、GP

$$CH_{2} = CHCH_{2} - S_{1}iO(S_{1}i - C_{3}H_{6} - S_{1}iO)_{2}S_{1}i - CH_{2}CH = CH_{2}$$
 $CH_{3} CH_{3} CH_{3} CH_{3} CH_{3}$

(式中、zは1以上の数である。)

【0029】 [実施例3] 反応容器に、13.0g (0.097モル) の1, 1, 3, 3ーテトラメチルジ シロキサン、23.0g(0.077モル)の1**,3**-ビス (5-ヘキセニル) -1, 1, 3, 3-テトラメチ ルジシロキサンおよび60gのトルエンを投入し、これ を均一に攪拌しながら、40℃に加熱した。次いで、攪 拌下、この系に10%-塩化白金酸のイソプロパノール 溶液を系中の白金金属自体の含有量が40ppmとなるよ うに滴下した。塩化白金酸の滴下と共に、この系が10 C) により分析したところ、このポリシルエチレンシロ キサンの重量平均分子量はポリジメチルシロキサン換算 で32、000であり、そのピーク面積から求められた ポリシルエチレンシロキサンの収率は95%であること が確認された。

12

[0026]

[化34]

$$CH_3$$
 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3
 $CH_2=CH-S_1i O (S_1i-C_2H_4-S_1i O)_2S_1i-CH=CH_2$
 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3

(式中、zは1以上の数である。)

【0027】 [実施例2] 反応容器に、13.0g (0.097モル) の1, 1, 3, 3-テトラメチルジ シロキサン、21.0g(0.098モル)の1,3-ジアリルー1、1、3、3ーテトラメチルジシロキサン および60gのトルエンを投入し、これを均一に攪拌し ながら、40℃に加熱した。次いで、攪拌下、この系に 10%-塩化白金酸のイソプロパノール溶液を系中の白 金金属自体の含有量が40ppmとなるように滴下した。 塩化白金酸の滴下と共に、この系が100℃まで発熱 し、この系が増粘していることが観察された。その後、 トルエンを留去して粘稠液体を得た。この粘稠液体を¹ H → NMRおよびIRにより分析したところ、次の平均 式で示されるポリシルプロピレンシロキサンであること が確認された。また、このポリシルプロピレンシロキサ ンをGPCにより分析したところ、このポリシルプロピ レンシロキサンの重量平均分子量は、ポリジメチルシロ 30 キサン換算で6,000であり、そのピーク面積から求 められたポリシルプロピレンシロキサンの収率は91% であることが確認された。

[0028] 【化35】

○℃まで発熱し、この系が増粘していることが確認され た。その後、トルエンを留去して、粘稠液体を得た。こ の粘稠液体を¹H-NMRおよびIRにより分析したと ころ、次の平均式で表されるポリシルヘキセニレンシロ キサンであることが確認された。また、このポリシルへ キセニレンシロキサンをGPCにより分析したところ、 このポリシルヘキセニレンシロキサンの重量平均分子量 は、ポリジメチルシロキサン換算で5,000であり、 そのピーク面積から求められたポリシルヘキセニレンシ 50 ロキサンの収率は95%であることが確認された。

[0030] 【化36】

(式中、zは1以上の数である。)

【0.031】 [実施例4] 反応容器に、37.2g (0. 2モル) の1, 3ージビニルー1, 1, 3, 3ー テトラメチルジシロキサン、50gのトルエンおよび1 gの0.5%白金担持カーボン粉末を投入し、これを均 一に攪拌しながら、50℃に加熱した。次いで、攪拌 下、この系に32.7g (0.2モル)の平均式:

[化37]

(式中、zは1以上の数である。)

【0033】 [実施例5] 反応容器に、73.7gの平 均式:

【化39】

で表されるジオルガノシロキサン混合物、70gのトル エンおよび1gの0. 5重量%の白金担持カーボン粉末 を投入し、これを均一に攪拌しながら、50℃に加熱し た。次いで、攪拌下、この系に13.4g(0.1モ ル) の1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンと1 5gのトルエンとの混合物を、50~90℃の温度範囲

でゆっくりと滴下した。この系を112℃で3時間加熱 還流した。その後、冷却して、デカンテーションにより 白金担持カーボン粉末を除去し、トルエンを留去して、 粘稠液体を得た。この粘稠液体を¹H-NMRおよび I Rにより分析したところ、次の平均式で表されるシルエ 30 チレンシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体の混合 物であることが確認された。また、このシルエチレンシ ロキサン・ジメチルシロキサン共重合体混合物をGPC により分析したところ、この重量平均分子量は、ポリジ メチルシロキサン換算で100,000であり、そのピ ーク面積から求められたシルエチレンシロキサン・ジメ チルシロキサン共重合体混合物の収率は94%であるこ とが確認された。

【化40】 CH₃ CH₃

[0034]

CH₃ CH₃ CH₂ CH₃ $CH_2=CHS_1'iO(S_1'iO)_{7.3}[S_1'iC_2H_4S_1'iOS_1'iC_2H_4S_1'iO(S_1'iO)_{7.3}]_2S_1'iCH=CH_2$ CH₃

(式中、zは1以上の整数である。)

【0035】 [実施例6] 反応容器に、37.2g $(0.2 \pm \nu) 01, 3 - \mathcal{Y} = (0.2 \pm \nu) 01, 3 - \mathcal$ テトラメチルジシロキサン、1.74g(0.01モ ル) のビニルペンタメチルジシロキサン、26.8g (0.2 モル) の1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロ キサンおよび70gのトルエンを投入し、これを均一に 50 得た。この粘稠液体を 1 H-NMRおよびIRにより分

攪拌しながら、55℃まで加熱した。続いて、この系に 1gの0.5%白金担持カーボン粉末を投入し、これを 均一に攪拌しながら、50~90℃の温度範囲で加熱し た。次いで、この系を112℃で3時間加熱還流した。 その後、冷却して、デカンテーションにより白金担持カ ーポン粉末を除去し、トルエンを留去して、粘稠液体を

トルエンとの混合物を、50~90℃の温度範囲でゆっ くりと滴下した。この系を112℃で3時間加熱還流し た。その後、冷却して、デカンテーションにより白金担 持カーボン粉末を除去し、トルエンを留去して、粘稠液 体を得た。この粘稠液体を¹H-NMRおよびIRによ り分析したところ、次の平均式で表されるシルエチレン シロキサン・ジメチルシロキサン共重合体の混合物であ ることが確認された。また、このシルエチレンシロキサ 10 ン・ジメチルシロキサン共重合体混合物をGPCにより 分析したところ、この重量平均分子量は、ポリジメチル シロキサン換算で22,000であり、そのピーク面積 から求められたシルエチレンシロキサン・ジメチルシロ キサン共重合体混合物の収率は96%であることが確認 された。

14

で表されるジオルガノポリシロキサン混合物と40gの

[0032]

15

析したところ、次の平均式で表されるシルエチレンシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体の混合物であることが確認された。また、このシルエチレンシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体混合物をGPCにより分析したところ、この重量平均分子量は、ポリジメチルシロキサン換算で9、000であり、そのピーク面積から求められたシルエチレンシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体混合物の収率は95%であることが確認された。

【0036】 【化41】

(式中、zは1以上の数である。)

[0037]

【発明の効果】本発明の製造方法は、解重合を伴わないで、収率よく、シルアルキレンシロキサン単位を有する 10 有機ケイ素重合体を製造できるという特徴を有する。

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER: _____

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.